

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-066216

(43)Date of publication of application : 13.03.1989

(51)Int.Cl.

**C08F 32/04**

C08F 4/64

(21)Application number : 63-194721

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 05.08.1988

(72)Inventor : KAMINSKY WALTER  
SPIEHL REGINA

(30)Priority

Priority number : 87 3726325

**Priority date : 07.08.1987**

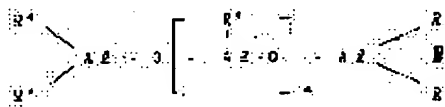
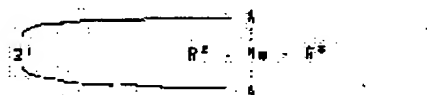
Priority country : DE

## (54) OLEFIN POLYMER AND MANUFACTURE THEREOF

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the above polymer, highly solvent resistant and of highly isotactic crystallinity, by polymerizing cycloolefin and 1-olefin, etc., in the presence of a catalyst which comprises stereo-rigid chiral metallocene compound and aluminoxane.

**CONSTITUTION:** The above polymer is provided by polymerizing in the state of solution, suspension or in gas phase in the temperature of  $-60$  to  $+150^{\circ}\text{C}$ , and the atmospheric pressure of  $0.5$  to  $64$  bar in the presence of catalyst composed of the substance expressed by formula I, the polymerization made between the substance expressed by formula I, that is  $80$ – $100\%$  by weight of cycloolefin and  $0$  to  $20\%$  by weight of  $2$ – $28\text{C}$  1-olefin or  $4$ – $28\text{C}$  diolefin ( $n$  denotes integer from  $2$  to  $10$ ) and Metallocene compound expressed by formula II (Me is transition metal of group IV b–VI b or Periodic Table of elements; A, mononuclear or polynuclear asymmetrical hydrocarbon group;  $\text{R}_1$ ,  $1$ – $4\text{C}$  alkylene; and  $\text{R}_2$  and  $\text{R}_3$ , halogen and  $1$ – $4\text{C}$  alkyl, substance expressed by formula III ( $\text{R}_4$  is  $1$ – $6\text{C}$  alkyl aluminosiloxane composed of cyclic substance.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 F 32/04  
4/64

識別記号

MFG  
MJS

庁内整理番号

8620-4J  
8319-4J

⑰ 公開 昭和64年(1989)3月13日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全6頁)

⑱ 発明の名称 オレフィン重合体の製造方法

⑲ 特 願 昭63-194721

⑳ 出 願 昭63(1988)8月5日

優先権主張 ㉑1987年8月7日㉒西ドイツ(DE)㉓P3726325.0

㉔発 明 者 ウアルター・カミンス ドイツ連邦共和国、ビンネンベルク、ブツシュ ウエー  
キー ク、52

㉕発 明 者 レギナ・シュピール ドイツ連邦共和国、ハムブルク76、ゼンタ ストラッセ、  
30

㉖出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン(番地  
ゲゼルシャフト なし)

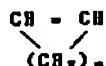
㉗代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

明細書

1. 発明の名称 オレフィン重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

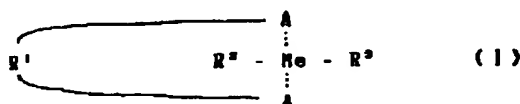
1) 80~100 重量%(単量体の全体量を基準とする)  
の式



(式中、n は 2~10 の数である)

で表されるシクロオレフィンおよび

0~20重量%(単量体の全体量を基準とする)の炭素原子数 2~28の1-オレフィンまたは炭素原子数 4~28のジオレフィンを溶液状態、懸濁状態または気相において -60~150 °C の温度、0.5~64bar の圧力のもとで、遷移金属化合物とアルミノキサンとより成る触媒の存在下に重合することによってオレフィン重合体を製造するに当たって、重合を、遷移金属化合物が式(I)



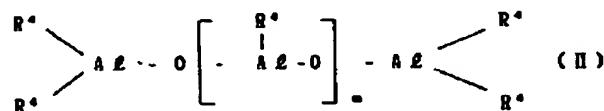
(式中、Ne は元素の周期律表の IVb ~ VIb 族の遷移金属であり、

A は単核、または多核の非対称炭化水素基であり、

R<sup>1</sup> は炭素原子数 1~4 のアルキレン基を意味しそして

R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は互いに同じでも異なっているもよく、ハロゲン原子または炭素原子数 1~6 のアルキル基を意味する。]

で表されるメタロセン化合物でありそしてアルミノキサンが式(II)



で表される線状の種類および/または式(III)



で表される環状の種類であり、その際式(II)および(III)中、R<sup>4</sup> は炭素原子数 1~6 のアルキル基を意味しそして n は 2~40 の整数である

ことを特徴とする、上記オレフィン重合体の製造方法。

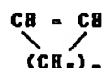
- 2) 環状オレフィンとしてシクロペンテンおよび／またはシクロヘプテンを用いる請求項1に記載の方法。
- 3) 共重合性単量体として炭素原子数1~10の1-オレフィンを用いる請求項1に記載の方法。
- 4) メタロセン化合物がジルコニウムの化合物である請求項1に記載の方法。
- 5) メタロセン化合物がエチレン(ビスインデンル)-ジルコニウム-ジクロライドである請求項1に記載の方法。
- 6) 重合温度が-20℃~80℃である請求項1に記載の方法。
- 7) シクロペンテン繰り返し単位より成る結晶質のアイソタクチックのポリシクロペンテン。
- 8) シクロオレフィン繰り返し単位を含有する1-オレフィン共重合体。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、シクロオレフィンの環を開環しな

本発明者は、触媒として立体剛性の対称性メタロセン化合物をアルミノキサンと一緒に用いた場合にこの課題が解決できることを見出した。

従って本発明は、80~100重量%(単量体の全体量を基準とする)の式



(式中、 $n$ は2~10の数である)

で表されるシクロオレフィンおよび

0~20重量%(単量体の全体量を基準とする)の炭素原子数2~28の1-オレフィンまたは炭素原子数4~28のジオレフィンを溶液状態、懸濁状態または気相において-60~150℃の温度、0.

5~64barの圧力のもとで、遷移金属化合物とアルミノキサンとより成る触媒の存在下に重合することによってオレフィン重合体を製造するに当たって、重合を、遷移金属化合物が式(1)



いシクロオレフィンの単一、または共重合体の製造方法に関する。

シクロオレフィンが種々のチグラー、ナック触媒によって重合し得ることは公知である。しかしその際、多くの場合には閉環が生じる。更に高アイソタクチックのポリシクロオレフィンは得られない。

更に、ジルコニウムのビス-シクロペンタジエニル化合物およびアルミノキサンを基礎とする触媒をプロピレンの重合の際に用いた場合にアタクチックの重合体しか得られないことも公知である(米国特許第4,542,199号明細書参照)。

また、可溶性で立体剛性の対称性ジルコニウム化合物によって高アイソタクチック-ポリプロピレンが製造できる(ヨーロッパ特許出願公開第185,918号公報参照)。

本発明の課題は、環状オレフィンを他の線状オレフィンと一緒に環を保持したままでアイソタクチックの状態で重合できる重合方法を見出すことである。

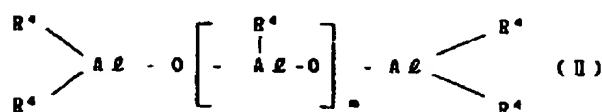
(式中、Meは元素の周期律表のIVb~VIb族の遷移金属であり、

Aは単核、または多核の非対称炭化水素基であり、

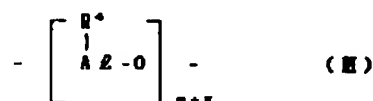
R<sup>1</sup>は炭素原子数1~4のアルキレン基を意味しそして

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子または炭素原子数1~6のアルキル基を意味する。)

で表されるメタロセン化合物でありそしてアルミノキサンが式(II)



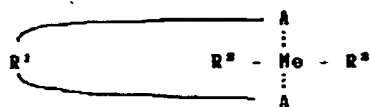
で表される線状の種類および／または式(III)



で表される環状の種類であり、その際式(II)および(III)中、R<sup>4</sup>は炭素原子数1~6のアルキル基を意味しそして $n$ は2~40の整数である

ことを特徴とする、上記オレフィン重合体の製造方法に関する。

メタロセン化合物の式 (I)



中、Meは元素の周期律表の第IVb、第VbまたはVIbの族の遷移金属、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンである。殊にチタンおよびジルコニウム、特にジルコニウムが有利である。

Aは単核、または多核の非対称性炭化水素残基例えばインデニル、または未置換のまたは置換されたシクロペンタジエン配位子またはベンゼン配位子またはシクロオクタテトラエン配位子、殊にインデニル、または置換シクロペンタジエン配位子であり、

R<sup>1</sup>は炭素原子数1~4、殊に炭素原子数2のアルキレン残基であり、

アルミノサンは種々の方法で製造することができる。

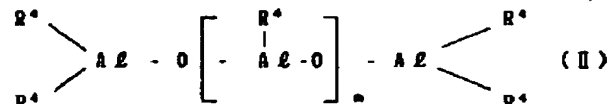
かゝる方法の一つでは、細かく粉砕した硫酸銅五水和物をトルエンに懸濁させ、ガラス製フラスコにおいて不活性ガス雰囲気にて約-20℃で、4個のAl原子当たり約1molのCaSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>Oを使用する程の量のアルミニウム・トリアルキルと混合する。アルカンの放出下にゆっくり加水分解した後、反応混合物を室温で24~48時間放置し、その際に場合によっては冷却しなければならない。その結果、温度は30℃を超えない。次いでトルエンに溶解したアルミノキサンから硫酸銅を留去し、次にトルエンを減圧下に留去する。

更にアルミノキサンは、-20~100℃の温度で不活性の脂肪族、または芳香族溶剤、殊にヘプタンまたはトルエンに溶解したアルミニウム・トリアルキル、殊にアルミニウム・トリアルキルを結晶水含有のアルミニウム塩、殊に硫酸アルミニウムと反応させた場合に得られる。こ

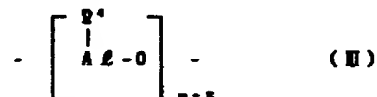
R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子または炭素原子数1~6のアルキル基、殊に塩素原子を意味する。

特にラセミ体が有利であるが、エチレン・ビス-(インデニル)-ジルコニウム・ジクロライドまたはエチレン・ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジクロライドのR-またはS-型も有利である。

本発明に従う触媒の第二の成分は式 (II)



で表される線状の種類および/または式 (III)

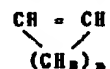


で表される環状の種類である。これらの式中、R<sup>4</sup>は炭素原子数1~6のアルキル基、殊にメチル基、エチル基またはイソブチル基、特にメチル基を意味し、そしてnは2~40、殊に10~20の整数を意味する。

の場合溶剤と用いたアルミニウムアルキルとの容量比は1:1~50:1、殊に5:1であり、アルカンの放出によってコントロールされ得る反応時間は1~200時間、殊に10~40時間である。

結晶水含有アルミニウム塩の内、沢山の結晶水を含有するものを用いるのが有利である。特に、硫酸アルミニウム水和物、なかでも1モルのAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>当たり16あるいは18モルの特に結晶水高含有量のAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・18H<sub>2</sub>OおよびAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・16H<sub>2</sub>Oが有利である。

本発明で用いる触媒は、式



[式中、nは2~10、殊に3、5、6、特に3の数である。]

で表されるシクロオレフィンの単一、および共重合体を用いる。例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、殊にシクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、特にシクロペンテ

ンがある。上記のシクロオレフィン単体または混合状態でまたは択一的に重合することができる。

共重合性単体としては炭素原子数 2~28、殊に 2~10、特に 2~6 の1-オレフィンまたは炭素原子数 4~28、殊に 4~12のジオレフィンを用いる。例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ブタジエン-1,4、ノルボルナジエンがある。特にエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、特にエチレンおよびプロピレンを1-オレフィンとしてそしてブタジエンをジオレフィンとして用いるのが有利である。

シクロオレフィンを、単体の全量を基準として80~100、殊に90~100モル%そして線状共重合性単体を、単体の全量を基準として0~20、殊に0~10モル%用いる。

重合はチグラー低圧法で慣用される不活性の溶剤中、例えば脂肪族-または脂環式炭化水素

中で実施する。かゝる溶剤としては例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンが挙げられる。更に、酸素、硫黄化合物および湿気が注意深く除かれているベンジン留分あるいは水素化ジゼル油留分を利用できる。更に重合性単体も溶剤としてまたは懸濁剤として使用することができる。重合体の分子量は公知のように制御できる。この目的には水素を用いるのが有利である。

重合は公知の様に懸濁状態でまたは気相で連続的にまたは不連続的に- または多段階で -60~150℃、殊に-20~80℃で実施する。圧力は0.5~64barである。工業的に特に興味を持たれる5~64barの圧力範囲での重合が特に有利である。

この場合メタロセン化合物は、1 dm<sup>3</sup>の溶剤あるいは1 dm<sup>3</sup>の反応器容積当たり遷移金属に関して10<sup>-3</sup>~10<sup>-7</sup>モル、殊に10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup>モルの濃度で使用する。アルミノキサンは、1 dm<sup>3</sup>の

溶剤あるいは1 dm<sup>3</sup>の反応器容積当たりアルミニウム含有量に関して10<sup>-4</sup>~10<sup>-7</sup>モル、殊に10<sup>-5</sup>~2・10<sup>-6</sup>モルの濃度で使用する。原則として更に高濃度でも可能である。

公知の従来技術に比較して本発明の方法は、特に有利に用いられるジルコニウム化合物が希釈された溶液状態で非常に熱安定性があるので、80℃までの温度でも用いることができることに特徴がある。

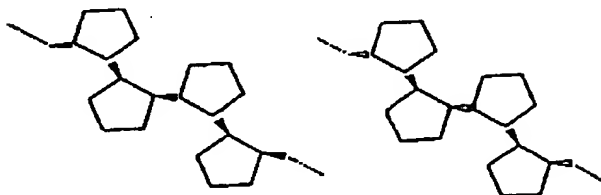
共重合体を製造する場合には、シクロオレフィンと用いた1-オレフィンとのモル比の変更は広い範囲で行うことができる。重合温度、触媒成分の濃度および用いるモル比の選択によって共重合性単体の構成比は殆ど任意に制御できる。重合温度の低下はシクロオレフィンの組み入れ率の増加に繋がっている。

生じる共重合体の平均分子量は触媒濃度の変更または温度の変更によって公知のように変更することができる。存在する単体の比に分子量が殆ど完全に無関係であることは特に注目される

ことである。

共重合体の多分散性  $M_w/M_n$  は2.9~6.0(4.5)の間の値で極めて狭いが、この触媒系を用いて製造されるポリエチレンおよびポリプロピレンの分子量分布  $M_w/M_n = 2$ と明らかに相違している。これによって、射出成形に特に適している重合体性質がえられる。

本発明の方法によって、単体の収率が完全に保持されたままでありそして固体 IR-およびNMR-スペクトル分析並びにX-線回折分析によって以下の構造が推定できる高アイソタクチックの単一重合体が一度に製造される：



驚くべきことに、この単一重合体は250℃以上の分解温度の上にあるポリオレフィンにとっ

て驚く程高い融点に特徴がある。公知の触媒を用いて製造される非晶質のポリペンテナマーと反対に、特にアイソタクチックのポリシクロペンテンは異常に狭いX-線回折スペクトルバンドに特徴がありそしてそれ故に高い結晶性を有している。この重合体はあらゆる通例の溶剤に対して高い抵抗を示す。

以下に本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

##### メチルアルミノキサンの製造:

44.3g の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.56 mol; 1 mol の  $\text{H}_2\text{O}$  に相当する) を 250  $\text{cm}^3$  のトルエンに懸濁させ、50  $\text{cm}^3$  のトリメチルアルミニウム (0.52 mol) と混合しそして 20°C で反応させる。30 時間の反応時間の後に約 0.9 mol のメタノールを放出する。次いでこの溶液から固体の硫酸アルミニウムを留去する。トルエンをストリッピング処理した後に 19.7g のメチルアルミノキサンが得られる。収率は理論値の 63% である。

よる写真が試料の高い結晶性を示している。粘度数は 30  $\text{cm}^3/\text{g}$  と測定される。DSC-測定は、生成物が分解温度以下で熔融しないが、130°C で不可逆的な転化が生じることを示している。単一重合体の密度は 1.104  $\text{g}/\text{cm}^3$  (傾斜カラムにおいて 23°C において) である。CP-MAS- 固体-NMR-スペクトルから、シクロペンテン単位のシス-並びにトランス-結合が存在していることが判る。

#### 実施例 4

実施例 3 と同様に実施するが、この実施例では 50  $\text{cm}^3$  のシクロヘプテンおよび  $2 \cdot 10^{-4}$  mol /  $\text{dm}^3$  のジルコニウム濃度を用いる点で相違する。19 時間の反応時間の後に 8.9g の非常に細かい白色粉末が得られる。得られるこのポリシクロペンテンは、その性質が実施例 3 に記載したポリシクロヘプテンに実質的に等しい。

#### 実施例 5

真空状態で加熱され、数回洗浄されそしてサーモスタットで -30°C に保持された 1L のガラ

ベンゼン中での氷点降下法で 1170 の平均分子量が測定される。平均オリゴマー度は約 16 である。

#### 実施例 2

##### エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウム-ジクロライドの製造:

この製造は、Journal of Organometallic Chemistry、232 (1982) 第 233 ~ 247 頁に記載されているように行う。

#### 実施例 3

アルゴンが満たされた 250  $\text{cm}^3$  の丸底フラスコに、アルゴンが向流する状態で、100  $\text{cm}^3$  のシクロペンテン、200mg のアルミノキサンおよび 5  $\text{cm}^3$  の rac-エチレン-(ビスインデニル)-ジルコニウムジクロライド溶液を導入する。ジルコニウム濃度は  $10^{-4}$  mol /  $\text{dm}^3$  である。フラスコを、サーモスタットでコントロールされた水浴中で 30°C に保持し、その際 90 時間の反応時間の後に 13.6g の非常に微細に分散した白色粉末が得られる。デバイ-シェラー X-線回折法に

ス製オートクレーブに、向流状態のアルゴン流中で 150  $\text{cm}^3$  のトルエン、100  $\text{cm}^3$  のシクロペンテンおよび 300mg のアルミノキサンを充填する。エチレンを 2bar の圧力で圧入しそして飽和するまで待つ。エチレンとシクロペンテンとのモル比は 1:15.3 である。次いで、トルエンに溶解した 1  $\text{cm}^3$  の rac-エチレン-(ビスインデニル)-ジルコニウムジクロライド溶液を、圧力平衡弁を通して添加して、反応溶液の濃度を  $7.4 \cdot 10^{-4}$  mol (Zr) /  $\text{dm}^3$  とする。重合が直ちに反応混合物を濁らせながら開始する。45 分の反応期間の後に、過剰圧を放圧しそして反応混合物をエタノールで失活させる。触媒残渣を HCl 溶液と一緒に攪拌することによって除き、重合体を吸引濾過し、洗浄し、次いで重量が一定になるまで 60°C で乾燥する。白色の粉末状のエチレン-シクロペンテン共重合体の収量は 11.4g である。これは 19200g の重合体 / モル比 (Zr) · 秒の活性に相当する。粘度測定によって確かめられた分子量 ( $M_w$ ) は 104000g / mol でありそして

GPC-測定では 3.5 の  $M_w/M_n$  値が得られる。  
 $^{13}\text{C}$ -NMR-スペクトルによって測定されるシクロオレフィンの組み入れ率は共重合体中シクロペンテン 4 モル% の値が得られる。融点は 106.5 °C である。

#### 実施例 6

重合を実施例 5 と同様に実施する。その際、最初に導入するモル比を一定にする為に、-10 °C の温度、 $6.4 \times 10^{-4} \text{ mol(Zr)}/\text{dm}^3$  の Zr 濃度および 1.25 bar の圧力で実施する点だけが相違する。150 分の反応時間の後に 3.5 g の共重合体を得られる。 $M_n$  は 223000 g/mol であり、共重合体中のシクロペンテンの組み入れ率は 6.1 % であり、融点は 88.1 °C でありそして  $M_w/M_n$  値は 3.7 である。

#### 実施例 7

重合を実施例 5 と同様に実施するが、 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$  のジルコニウム濃度およびエチレンとシクロペンテンとの 1:11.7 のモル比である点だけを相違させる。14100 g の共重合体/mol

(Zr)・秒の活性のもとで 45 分の反応時間の後に、24.5 g の湿った状態で膨潤している滴下可能な生成物であるが、乾燥状態では白色の弾力性のあるシクロペンテン含有量 18 モル% の重合体を得られる。 $^{13}\text{C}$ -NMR-スペクトルはランダムに分布した共重合性単量体のシグナルの他に共重合体中のシクロペンテンセグメントのシグナルを示す。その比は約 70:30 モル% である。分子量は 20000 の値を有しそして分子量分布は 3.5 の  $M_w/M_n$  値である。

#### 実施例 8

実施例 5 と同様に実施するが、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$  のジルコニウム濃度およびエチレンとシクロペンテンとの 1:10.8 のモル比にて実施する。収量は、1750 g (共重合体)/mol (Zr)・秒の活性のもとで 27.0 g である。分子量は 20000 の値を有し、組み入れ率は 28 モル% でありそして分子量分布は 3.6 の  $M_w/M_n$  値である。

#### 実施例 9

重合を実施例 5 と同様に実施する。しかしシ

クロオレフィンとしてシクロヘプテンを使用し、その際触媒濃度は 2160 g (共重合体)/mol (Zr)・秒の活性を得る為に、 $7.4 \times 10^{-4} \text{ mol(Zr)}/\text{dm}^3$  に増加させる。収量は、45 分の重合時間の後に 8.7 g である。シクロヘプテンの組み入れ率は実施例 3 におけるシクロペンテンの場合よりも 3.0 モル% 少ない。分子量は 21000 と測定される。

#### 実施例 10

重合を実施例 5 と同様に実施する。しかしシクロオレフィンとしてシクロオクテンを使用する点だけを相違させる。 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol(Zr)}/\text{dm}^3$  の触媒濃度のもとで 1500 g (共重合体)/mol (Zr)・秒の活性にて 14.7 g の収量が得られる。組み入れ率は 1.2 モル% で、平均分子量は 2000 である。共重合体の融点が 118.2 °C に低下する。

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史